

# La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>磁気励起と超伝導特性に対する磁性・非磁性不純物置換効果

著者	古府 麻衣子
号	49
学位授与番号	2214
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/39265">http://hdl.handle.net/10097/39265</a>

氏 名・(本 籍)	こ 古 府 麻 衣 子
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2 2 1 4 号
学位授与年月日	平 成 1 7 年 4 月 2 7 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科, 専 攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻
学 位 論 文 題 目	$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ の磁気励起と超伝導特性に対する磁性・非磁性不純物置換効果
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 山 田 和 芳 教 授 福 山 秀 敏, 高 橋 隆, 村 上 洋 一 助教授 廣 田 和 馬

## 論 文 目 次

第一章	序論
第二章	単結晶育成およびその評価
第三章	磁化測定
第四章	中性子散乱実験
第五章	考察
第六章	総括と今後の展望

## 論 文 内 容 要 旨

### 第一章 序論

銅酸化物高温超伝導体は、結晶格子中に 2 次元正方格子面 ( $\text{CuO}_2$  面) を有し、この  $\text{CuO}_2$  面上に導入されたキャリア (ホール, 電子) が超伝導を担っていると考えられている。また、初期の頃から超伝導相においても磁気相関の存在が確認され、超伝導発現に磁性が関わっている可能性が示唆されてきた。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  は数ある銅酸化物高温超伝導体の中でも幅広く研究されてきた物質である。モット絶縁体である  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の  $\text{La}^{3+}$  サイトを  $\text{Sr}^{2+}$  で置換すると、 $\text{CuO}_2$  面にホールがドーピングされ、超伝導が発現する。超伝導領域 ( $0.06 \leq x \leq 0.27$ ) において、磁気ピークは  $l$  方向にロッド上に伸びた二次元的な構造をとり、 $(1/2 \pm \delta, 1/2, l)$ ,  $(1/2, 1/2 \pm \delta, l)$  の格子非整合な位置に現れる。ここで、格子非整合度  $\delta$  は  $T_c$  に比例することがよく知られている。また、 $0.15 \leq x \leq 0.18$  の最適ドーピング量付近では、低温で低エネルギー磁気励起が抑制される現象が中性子散乱により観測されている。このエネルギースペクトラムにおけるギャップをスピンギャップと呼び、超伝導との関連が議論されている。

超伝導との相関を調べるために、 $T_c$  を抑制するパラメータを用いることは有効な手段のひとつである。幾つかあるパラメータの中で、 $\text{Cu}$  サイトへの不純物置換はその微量なドーピング量で  $T_c$  を制御することができ、磁気励起の変化と  $T_c$  の対応を議論するには最適である。従来の超伝導物質と異なり、高温超伝導体で

は非磁性不純物 $\text{Zn}^{2+}(3d^{10}, S=0)$ の方が磁性不純物 $\text{Ni}^{2+}(3d^8, S=1)$ よりも $T_c$ を大きく減少させ、高温超伝導における特異な現象のひとつとして認識されている。本研究では、このZnとNiに着目し、不純物のスピンの磁気励起および超伝導にどのような効果を与えるかを系統的に調べ、両者の不純物の超伝導抑制機構を明らかにしたいと考える。

## 第二章 単結晶育成およびその評価

高温超伝導体の磁気励起測定には、良質で大型な単結晶が必要である。本研究では、不純物置換試料を計8個、TSFZ法により育成し、プラズマ発光分析により不純物濃度を正確に評価した。この単結晶育成と組成評価の融合によって、微量な不純物の制御に成功した。育成した同一の試料を用いて、磁化測定から超伝導転移に関する情報を、中性子散乱測定から磁気励起に関する情報を調べた。中性子散乱は日本原子力研究所三号炉に設置された三軸分光器TOPANおよびPONTAを用いて行った。実際の測定では、実験データの定量的・系統的な比較を目指し、可能な限りの条件の統一を行った。全ての試料に対して、試料の形状、大きさ、成長方向の統一などの試料条件から、中性子のエネルギーやコリメーション等の装置条件の統一を実施した。これらの条件の統一によって、実験データの定量的・系統的な比較を目指した。

## 第三章 磁化測定

不純物による超伝導転移の変化を調べるために、反磁性磁化率（シールドイングシグナル）の測定を行った。過去の報告と同様に、Niに比べてZnの方が $T_c$ を大きく減少させた。 $T_c$ 減少率は、それぞれZn置換で12.5K/%、Ni置換で8.7K/%である。転移温度だけではなく、転移幅においても両者の不純物で相違が見られた。Znは濃度を変えても転移幅をほとんど変化させないが、Niは濃度の増加に伴って転移幅が増大した。この結果は、超伝導転移に与える影響がZnとNiで異なっていることを示している。

## 第四章 中性子散乱実験

中性子非弾性散乱実験により低エネルギー磁気励起の不純物置換効果を調べた。Zn, Ni置換試料ともに、スピンギャップ以下の低エネルギー領域に状態が出現し、濃度増加に伴いスピンギャップが徐々に埋まっていく様子が観測された。格子非整合な磁気励起の状態密度 $\chi''(Q, \omega=3\text{meV})$ の温度変化において、 $\text{Zn:y}=0.004$ では $T_c$ 以下で状態が減少するスピンギャップ的な振る舞いが見られた。 $\text{Zn:y}=0.008, 0.011$ では低温でupturnが観測され、スピンギャップ的な振る舞いに加えて、低温で増加する付加的な状態（インギャップ状態と呼ぶ）が出現した事を示唆する結果を得た。更に濃度を増加した $\text{Zn:y}=0.017$ では、 $\chi''$ は温度依存性を示さなかった。この $\text{Zn:y}=0.017$ では、 $\text{Zn:y}\leq 0.011$ では観測できなかった $\omega\sim 0$ のシグナルが低温で出現しており、インギャップ状態はZn濃度増加に伴って低エネルギー領域へと広がっていくと考えられる。

一方、 $\chi''$ の温度依存性において、 $\text{Ni:y}=0.009$ ではスピンギャップ的な振る舞いが、 $\text{Ni:y}=0.018$ においては殆ど温度依存性が見られなかった。従って、Ni置換試料ではZn置換試料で見られたようなupturnは見られなかった。また、 $\text{Ni:y}=0.029$ で観測された $\omega\sim 0$ のシグナルは、ピーク幅や温度依存性が $\text{Zn:y}=0.017$ とは異なっていた。これは、Niによって出現した低エネルギー状態がZnとは異なっていることを示唆している。更に、ピークプロファイルにおいてもZnとNiの相違が見られた。Zn置換試料では、ピークの位置・幅は殆ど変化しない。一方、Ni置換試料ではエネルギー増加に伴いピークがブロードになり、且つピーク位置が磁気ゾーンセンター（ $q=0$ ）に向けてシフトし分散的になる。

これらの結果から、Znはスピンギャップ的な振るまいを残したまま、新たにインギャップ状態を誘起

すると考えられる。一方、Ni置換試料ではインギャップ状態を示唆する結果は得られず、低エネルギー磁気励起の出現やピークプロファイルの変化などが見られた。これはスピンギャップ状態そのものがNiによって大きく影響を受けた事を示している。

## 第五章 考察

Zn置換試料では、スピンギャップ状態とインギャップ状態の2成分の存在を示唆する結果を得た。このインギャップ状態の $q$ 構造はスピンギャップ状態のものと同一であることから、インギャップ状態とはスピン揺らぎがスローダウンした状態のものと同じであると考えられる。この逆空間における2成分の存在は、実空間において異なるスピン状態を持つ2つの領域があると捉えることができる。インギャップ状態はZnを置換することにより出現するため、Zn近傍のスピン状態と考えられる。また、Znから離れた領域では、影響を殆ど受けていないスピンギャップ状態の領域が広がっていると考えられる。過去の $\mu$ SRや走査トンネル分光実験から、Znはその近傍で超伝導を破壊すると報告されている。これらの結果から、Znはその近傍で局所的に超伝導を排斥し、その領域内のインギャップ状態が超伝導領域のスピンギャップ状態と空間的に相分離していると理解できる。従って、超伝導領域の体積分率の減少が $T_c$ 抑制の根源であると考えられる。

一方Ni置換では、インギャップ状態は観測されなかったが、磁気励起が分散的になり、且つエネルギー増加に伴いピークがブロードになる、といったスピンギャップ状態そのものに影響を与えている振る舞いが観測された。不純物を置換していない試料において、同様な分散的な磁気励起が、パルス中性子を利用した非弾性散乱実験によって最近報告されている。しかし、分散的な磁気励起は高エネルギー領域( $\leq 40\text{meV}$ )で観測されており、本研究で観測したNi置換によって磁気励起より3倍ほど高いエネルギースケールである。これは、Ni置換によって磁気励起のエネルギースケールが全体的に下がったとして理解できる。磁気励起のエネルギースケールは有効的な交換相互作用 $J_{\text{eff}}$ と関連していると考えられ、 $J_{\text{eff}}$ の減少が超伝導抑制の起源である可能性が示唆される。

最後に、Znはスピンギャップ状態に殆ど影響を与えず、一方Niはスピンギャップ状態を大きく変調させる。超伝導はスピンギャップ状態の領域に発現していると考えられる為、スピンギャップ状態の変化が、超伝導転移の変化と対応していると考えられる。

## 第六章 総括

本研究では、微量な不純物を制御した単結晶を育成し、超伝導転移・磁気励起の変化を不純物濃度を変えて系統的に測定した。その結果、不純物置換により磁気励起が影響を受け、またその影響がZnとNiで異なっていることを明確に示した。超伝導転移の変化と同時に磁気励起も変化していること、また磁性・非磁性不純物で影響が異なること、は超伝導と磁性の間には強い相関がある事を示唆している。

## 論文審査の結果の要旨

古府麻衣子提出の論文は、銅酸化物高温超伝導体の銅イオンを磁性・非磁性イオンで置換した試料に対し中性子非弾性散乱を用いることにより、超伝導と磁性の相関を研究したものである。

銅酸化物高温超伝導体のCuサイトを他の元素で置換すると超伝導が大きく抑制され、非磁性イオンであるZnにおいても例外ではない。この非磁性不純物による強い超伝導抑制効果は、高温超伝導の機構が通常のBCS機構とは異なることを示唆している。また、Znは非磁性であるにも関わらず、磁気特性にも大きく影響を与え、超伝導と磁性に密接な関係があると考えられてきた。

本研究では、超伝導と磁性の相関を調べるために、Znによる磁気励起・超伝導特性への影響を調べた。また、Znの非磁性という性質がどのような効果を与えるのかを浮き彫りにするために、磁性イオンNiとの比較を試みた。数ある高温超伝導体のなかでも最も幅広く研究されている $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ を対象物質とし、測定を行った。ZnおよびNiを置換した単結晶を計8試料育成し、磁化測定により超伝導転移の振る舞いを、中性子散乱実験により低エネルギー磁気励起の変化を系統的に観測した。

Zn置換試料では、不純物を置換していない試料で観測されていた磁気励起に加えて、新たに低エネルギー領域に磁気励起が出現する様子が観測された。過去の $\mu\text{SR}$ や走査トンネル分光測定の結果を踏まえると、この新たな磁気励起はZn近傍の非超伝導領域のスピンの状態であると考えられる。一方Ni置換試料では、新たな磁気励起は観測されず、磁気励起のエネルギースケールが減少したと理解できるような振る舞いが見られた。これは磁気相関の相互作用がNiによって減少したと捉えられ、この相互作用の変化が $T_c$ の減少と関係していると考えられる。

本研究では不純物置換により磁気励起が影響を受け、またその影響がZnとNiで質的に異なっていることを明確に示した。 $T_c$ の低下と同時に磁気励起も変化していること、また磁性・非磁性不純物で影響が異なることから、超伝導と磁性の間に強い相関がある事が明確になった。

これらの研究は、高温超伝導体における磁性と超伝導の相関解明、ひいては超伝導機構解明への一つの道すじを開いたという点で注目される。このことは、本人が自立して研究活動を行うのに必要な高度な研究能力と学識を有することを示している。よって、古府麻衣子提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。